

水钠锰矿介导下晴隆锑矿区黄壤中锑形态的转化

刘玉蛟¹, 朱霞萍¹, 崔婷¹, 任维², 赵平²

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院(锂资源与锂电产业学院), 四川成都 610059; 2. 贵州省地质矿产勘查开发局 105 地质大队, 贵州贵阳 550018)

摘要: 采用原位制备的方式在贵州晴隆矿区黄壤上负载 0.015%、0.025%、0.05% 和 0.1% 的水钠锰矿($\delta\text{-MnO}_2$), 淹水 20 d 后, 测定悬浮液中锰和锑的含量和黄壤中各形态锰与各形态锑的含量, 并进行各参数的相关性分析, 以明确锰氧化物及其形态对锑矿区黄壤中锑形态的影响。结果表明, 随着载锰量增加, 悬浮液中锰、黄壤中各形态锰含量逐渐增加, 各形态锰含量大小顺序与对照土壤(CK)一致。随着载锰量的增加, 黄壤中非专性吸附态锑、专性吸附态锑、残渣态锑含量下降, 铁锰铝氧化物结合态锑含量增加。载锰量与各形态锰均呈显著正相关($P<0.05$), 与铁锰铝氧化物结合态锑、残渣态锑分别呈显著正相关($P<0.05$)和显著负相关($P<0.1$); 铁锰铝氧化物结合态锑、残渣态锑与各形态锰分别呈显著正相关($P<0.05$)和显著负相关($P<0.1$)。负载的 $\delta\text{-MnO}_2$ 以多种形式存在于黄壤中, 淹水状态下存在形态发生不同程度的转化, 各形态锰与锑发生氧化、吸附、络合反应, 使土壤中非专性吸附态锑、专性吸附态锑和残渣态锑向铁锰铝氧化物结合态锑转化。

关键词: 黄壤; $\delta\text{-MnO}_2$; 锑形态; 锰形态

中图分类号: X53; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-1005-07

Transformation of antimony speciation in the yellow soil of Qinglong antimony mine induced by $\delta\text{-MnO}_2$

LIU Yu-jiao¹, ZHU Xia-ping¹, CUI Ting¹, REN Wei² and ZHAO Ping²

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering(College of Lithium Resources and Lithium Battery Industry), Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Geological Party 105, Guizhou Province Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Guiyang 550018, China)

Abstract: 0.015%, 0.025%, 0.05% and 0.1% $\delta\text{-MnO}_2$ were added to yellow soil of Guizhou Qinglong antimony mine by in-situ processing. After 20 days of flooding, the content of Mn and Sb in suspension and the content of each speciation of Mn and Sb in soil were determined, and the correlation analysis of each parameter were performed to clarify the effect of Mn oxides on the speciations of Sb. The results showed that the contents of Mn in suspension and three speciations of Mn in soil gradually increased with the increase of $\delta\text{-MnO}_2$, and the order of Mn content of all speciations in soil was consistent with that in control soil. With the increase of $\delta\text{-MnO}_2$, the contents of non-specific adsorption, specific adsorption and residual Sb decreased, while the content of Fe/Mn/Al oxide bound Sb increased. The Mn loading was significant positive correlation with all speciations of Mn and Fe/Mn/Al oxide bound Sb ($P<0.05$), and significant negative correlation ($P<0.1$) with residual Sb. Fe/Mn/Al oxide bound

收稿日期: 2023-08-25; 接受日期: 2024-03-10; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(42267009); 贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目(2019)1#

作者简介: 刘玉蛟(2000-), 女, 硕士, 主要从事土壤污染防控与修复研究, E-mail: 2303891694@qq.com; 通讯作者: 朱霞萍(1968-), E-mail: zhuxiaping@edut.edu.cn。

Sb and residual Sb were significant positive correlation ($P < 0.05$) and negative correlation ($P < 0.1$) with all speciations of Mn, respectively. $\delta\text{-MnO}_2$ existed in various speciations in yellow soil. After flooding, the speciations of Mn transformed to different degrees, and various speciations of Mn were oxidized, adsorbed and complexed with Sb, which made the non-specific adsorption Sb, specific adsorption Sb and residual Sb transform to Fe/Mn/Al oxide bound Sb in soil.

Key words: yellow soil; $\delta\text{-MnO}_2$; antimony speciations; manganese speciations

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42267009); Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development Guizhou Province (2019) 1#

锑(Sb)是一种具有潜在毒性和致癌性的类金属,已被美国环保局列入优先控制污染物(Deng *et al.*, 2018),对植物、动物及人体均有危害。目前我国土壤锑含量远大于世界卫生组织推荐的最大允许浓度 3.5 mg/kg,尤其是南方锑矿区附近的土壤(袁程等, 2015)。陈秋平等(2014)发现贵州晴隆锑矿区 12 个土壤样品中锑含量为 2.49~433.08 mg/kg,锑污染指数最高为 193.3,大多属于重度污染。贾真真等(2021)调查的贵州晴隆地区 5 件锑尾矿渣中重金属含量,其中锑含量最高,平均值高达 2 776.2 mg/kg,9 个周边土壤中锑含量平均值为 403.29 mg/kg。锑的毒性大小不仅与其总量有关,很大程度上还取决于其存在形态。分析锑的形态能更好地明确其环境污染水平以及迁移、转化规律,更有效地为土壤锑污染预警及治理提供依据(He *et al.*, 2019; Zhong *et al.*, 2019)。

锰氧化物是自然环境中的强吸附剂和氧化剂,通过吸附和氧化作用影响重金属在土壤中的迁移和转化(徐佳丽等, 2013)。锰氧化物包括水锰矿、水钠锰矿和软锰矿等,其中水钠锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)是土壤中的常见组分,对 Sb(III) 的吸附能力强(Tan *et al.*, 2005)。王华伟等(2017)研究发现 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附 Sb(V) 能力与 pH 值有关,在中性或酸性条件下吸附效果较好,尤其是 pH=3 时效果最佳,在碱性条件下较差。事实上, $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Sb(III) 和 Sb(V) 均具有吸附能力,而且矿物表面的 Mn(IV) 对 Sb(III) 具有较高的氧化能力(徐伟等, 2012; Xu *et al.*, 2011), $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化 Sb(III) 后,其表面形态和组成均有明显改变。

现有研究往往讨论 $\delta\text{-MnO}_2$ 等锰的单矿物对 Sb(III) 和 Sb(V) 的影响,本研究从 $\delta\text{-MnO}_2$ 是土壤系统的一部分,在土壤中具有不同的存在形态这一基本事实出发,模拟自然环境,以原位制备的方式将 $\delta\text{-MnO}_2$ 负载在锑矿区污染黄壤中,淹水培育,讨论

载锰量不同时,锰氧化物及其形态对土壤中锑形态的影响,揭示 $\delta\text{-MnO}_2$ 介导对土壤中锰和锑形态的影响机制,为土壤锑污染预警和治理提供理论和技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器、试剂和材料

主要仪器包括: ZD-85 数显恒温水浴振荡器(郑州豫华仪器制造有限公司); RJ-TDL-50B 离心机(无锡市瑞江分析仪器有限公司); AA800 原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司); AFS1790 原子荧光光谱仪(福立仪器); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)。

主要试剂包括: 硫酸铵、抗坏血酸、硫脲、磷酸二氢铵、高锰酸钾、硫酸锰、连二亚硫酸钠、重碳酸钠、柠檬酸钠、无水硫酸钠、焦磷酸钠、草酸铵购自成都市科隆化学品有限公司; 硝酸、盐酸购自天津市科密欧化学试剂有限公司; 酒石酸锑钾购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 硼氢化钾购自天津市永大化学试剂有限公司。

实验所用黄壤采自贵州省黔西南布依族苗族自治州晴隆县,呈褐色,锑总量为 16.80 mg/g, pH 值为 4.20, 有机质含量为 10.90 g/kg, 阳离子交换容量为 13.05 cmol/kg。

1.2 $\delta\text{-MnO}_2$ 的负载方法

参照董巡等(2021)所述方法在黄壤上原位负载 $\delta\text{-MnO}_2$: 室温下,称取一定质量的黄壤于烧杯中,加入一定体积的 0.35 mmol/L MnSO_4 溶液,快速滴入 0.25 mmol/L KMnO_4 溶液, MnSO_4 和 KMnO_4 的体积比为 6:5,继续搅拌 1 h,静置 10 min 后,过滤,洗涤,60 °C 烘干、研磨过 60 目筛得到载锰的锑污染黄壤。 $\delta\text{-MnO}_2$ 的负载量(以锰计)分别为: 0.015%、0.025%、0.05% 和 0.1%。黄壤加入蒸馏水同样操作

获得对照土壤(CK)。

1.3 淹水实验方法

分别称取 10.0 g 对照土壤和负载不同量 δ - MnO_2 的锑污染黄壤于 50 mL 离心管中,按固液比 1:1.5 淹水培育 20 d,期间补充因蒸发损失的水分,每个处理组设置 3 个平行。

淹水结束后,测定悬浮液中锑和锰含量以及土壤中各形态锑和锰含量。

1.4 各形态锰和锑的提取和测定

各形态锰的提取方法(徐永昊等, 2020; 顾明华等, 2020): 游离锰采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠提取,无定形锰采用草酸铵缓冲溶液($\text{pH}=3.2$)提取,络合锰采用碱性焦磷酸钠溶液提取(含 10% 硫酸钠, $\text{pH}=8.5$)。各形态锰含量用原子吸收光谱仪测定。

各形态锑的提取方法(Wenzel *et al.*, 2002): 非专性吸附态锑用硫酸铵溶液提取,专性吸附态锑用磷酸二氢铵溶液提取,铁锰铝氧化物结合态锑用

草酸铵缓冲溶液($\text{pH}=3.25$)和抗坏血酸溶液提取,提取完 3 个形态的黄壤用草酸铵缓冲溶液($\text{pH}=3.25$)洗涤,离心,烘干,称取一定量黄壤,王水消解,得到残渣态锑。各形态锑含量用原子荧光光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 载锰量对黄壤悬浮液中锰和锑含量的影响

图 1 为载锰量对黄壤悬浮液中锰和锑含量的影响。悬浮液中锰含量由 1.41 mg/L 持续增加到 151 mg/L,悬浮液锰的增量占载锰量的百分含量分别为: 0.015% (15.4%)、0.025% (14.6%)、0.05% (32.2%) 和 0.1% (22.5%)。文献(Wei *et al.*, 2011)报道,在酸性条件下, δ - MnO_2 可能与氢离子反应生成 $\text{Mn}(\text{II})$,实验黄壤的酸性较强, pH 值为 4.2,淹水 20 d 后,负载的 δ - MnO_2 部分发生了溶解, δ - MnO_2 负载量越大,溶解的锰量越多。

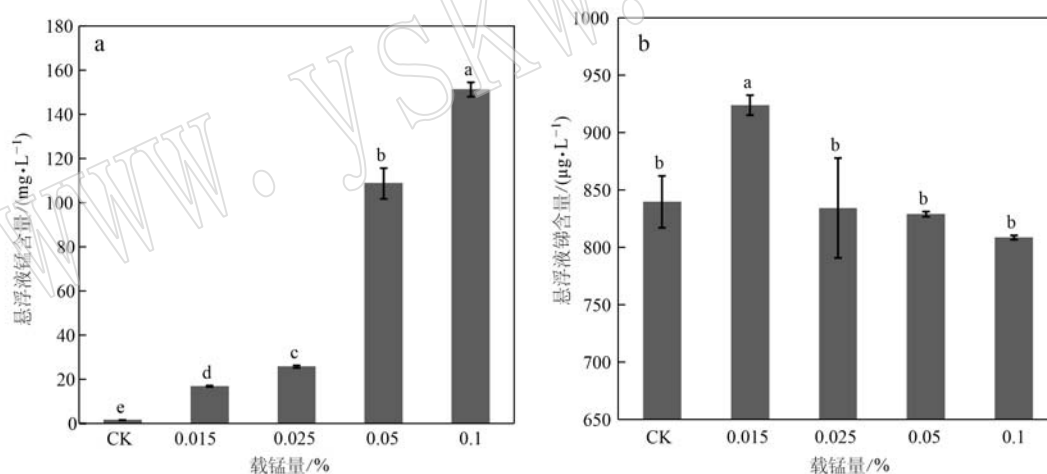


图 1 载锰量对悬浮液锰和锑含量的影响

Fig. 1 Effects of Mn loading on content of Mn and Sb in suspensions

悬浮液中锑含量分别为 840、924、834、829、808 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。相对于对照组,载锰量为 0.015%,悬浮液锑含量稍有增加,可见载锰量太少,对土壤锑溶出的影响较小;但随着载锰量继续增加,悬浮液锑含量逐渐降低,当载锰量为 0.1% 时,悬浮液锑含量最多降低了 3.8%。负载的 δ - MnO_2 对土壤中活性较强的非专性吸附态锑和专性吸附态锑有吸持作用,可减缓这部分锑的溶出。

2.2 载锰量对黄壤中各形态锰、锑含量的影响

图 2 为载锰量对锑污染黄壤中各形态锰、锑含

量的影响。

按化学形态区分,可将锰氧化物分为: 游离锰、无定形锰和络合锰。游离锰中包含无定形态,晶体态和其他次要部分,其对重金属离子有专性吸附功能,制约其在土壤中的活性。无定形锰,有更大的比表面积,能够提供更多的有效吸附点位,对土壤中阴、阳离子的专性吸附性能较好,对土壤吸附重金属的影响更大。络合锰是与土壤有机质络合形成的形态,影响重金属在土壤中的移动(鲁如坤, 1999)。由图 2a 可知,三种形态锰含量均随载锰量的增加而

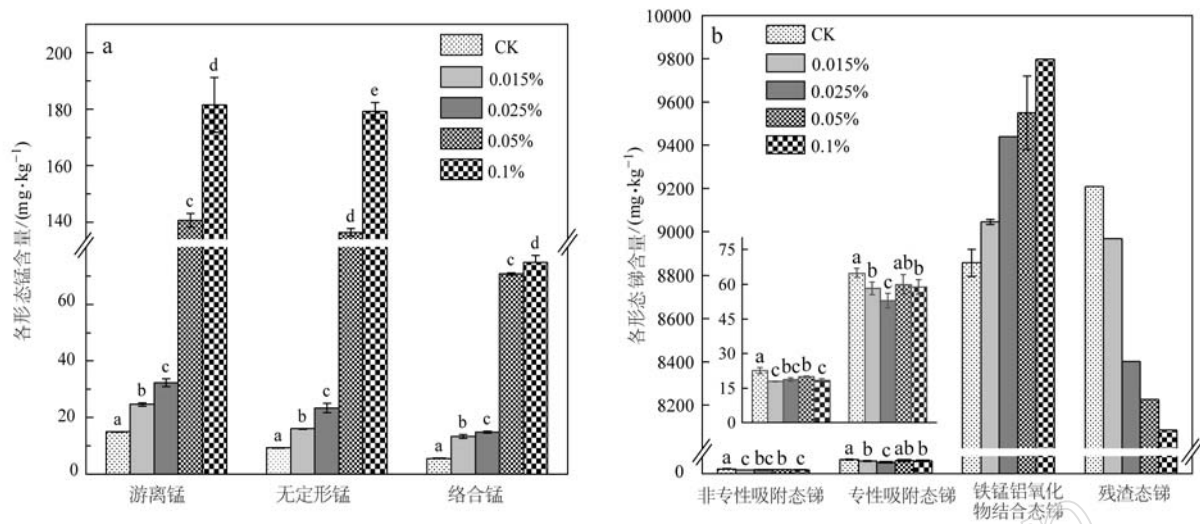


图2 载锰量对黄壤中各形态锰(a)、锑(b)含量的影响

Fig. 2 Effects of Mn loading on content of different speciations of Mn (a) and Sb (b) in soils

CK 是未负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 的对照土壤, a、b、c、d、e 标注为显著性差异分析结果, $\alpha=0.05$; 插图 2b 为专性吸附态锑和非专性吸附态锑含量图的放大

CK is the control group without loaded $\delta\text{-MnO}_2$, and a, b, c, d and e are the results of significant difference analysis, $\alpha=0.05$; the illustrations are enlargements of non-specific adsorption Sb and specific adsorption Sb

增加,其含量大小顺序为游离锰>无定形锰>络合锰,与对照土各形态锰含量顺序一致,说明负载的锰与黄壤中原有的锰活性是一致的。整体上各形态锰的含量变化分为两个阶段,当载锰量小于 0.025% 时,三种形态锰含量增加缓慢;当载锰量大于 0.025% 时,三种形态锰含量均大幅度增加。负载的 $\delta\text{-MnO}_2$ 以多种形态存在于黄壤中,游离锰占 40.44%~50.71%,无定形锰占 29.38%~41.17%,络合锰占 17.14%~25.42%。

图 2b 可以看出,对照黄壤中各形态锑含量大小顺序为:残渣态锑>铁锰铝氧化物结合态锑>专性吸附态锑>非专性吸附态锑,黄壤中锑主要以稳定的铁锰铝氧化物结合态和残渣态存在,其中铁锰铝氧化物结合态锑和残渣态锑占比分别为 48.8% 和 50.7%。非专性吸附态锑和专性吸附态锑含量很少,总占比不超过 1%。李璐璐等(2015)研究了锑在红壤和棕色石灰土中的迁移行为,发现土壤中锑的主要形态是铁铝氧化物结合态和残渣态,非专性吸附态锑和专性吸附态锑含量很低,这与我们的结论一致。负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 后,黄壤中各形态锑含量大小顺序发生了变化:铁锰铝氧化物结合态锑>残渣态锑>专性吸附态锑>非专性吸附态锑。非专性吸附态锑和专性吸附态锑含量很小,没有明显的变化规律,但

是,负载了 $\delta\text{-MnO}_2$ 的土壤中非专性吸附态锑和专性吸附态锑含量均低于对照土壤。非专性吸附态锑主要为吸附在土壤颗粒表面的锑,可以通过离子交换反应进入土壤溶液中,是最容易被植物吸收和利用的形态。相比于对照组,载锰组非专性吸附态锑含量均降低,载锰量为 0.015% 时,降低了最多,约 21%。专性吸附态锑主要指通过络合交换反应,吸附在双电层内层的锑,其生物可利用性和迁移能力较专性吸附态锑弱。相比于对照组,载锰组专性吸附态锑含量均下降,在载锰量为 0.025% 时,专性吸附态锑含量最低,相比于对照组降低了 18%。

负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 后,黄壤中铁锰铝氧化物结合态锑和残渣态锑含量发生了明显的变化,从载锰量为 0.015% 开始,黄壤中铁锰铝氧化物结合态锑含量就大于残渣态锑含量,而且,随着载锰量增加,二者的差距越大。铁锰铝氧化物结合态锑是土壤中铁锰铝氧化物通过吸附或共沉淀作用,以较强的化学键结合的锑,不易释放。随着载锰量增加,铁锰铝氧化物结合态锑含量逐渐上升,由 8 856 mg/kg 增加到 9 798 mg/kg,增加了 11%。残渣态锑为石英、黏土矿物等晶格中的部分,在自然条件下不容易释放,能长期稳定存在于沉积物中,最难被植物吸收利用。残渣态锑含量随载锰量增加逐渐下降,由 9 208 mg/kg

降至 8 085 mg/kg,降低了 12%。

总的来说,土壤中锰氧化物对锑的吸附主要是通过以下 4 种方式:① 锰氧化物表面带有大量电荷,容易与 Sb 通过静电作用力结合在一起,从而实现 Sb 的滞留;② 锰氧化物所含有的羟基基团与含 Sb 阴离子发生离子交换反应;③ 淹水条件下的 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面羟基化,锑与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的羟基发生表面络合反应,生成 Mn-O(H)-Sb 单齿单核配合物,从而被锰氧化物固定(何孟常等, 2003);④ 锰氧化物是一种天然的强氧化剂,可以将 Sb(III) 氧化成 Sb(V),从而影响 Sb 的毒性及迁移方式(Cai *et al.*, 2016)。Sun 等(2018)提出 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Sb(III) 的氧化过程为: $\text{MnO}_2 + \text{Sb(OH)}_3 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Sb(OH)}_6^-$, $2\text{MnO}_2 + \text{Sb(OH)}_3 + 5\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{3+} + \text{Sb(OH)}_6^- + \text{H}_2\text{O}$, Sb(III) 的氧化主要发生在 $\delta\text{-MnO}_2$ 的边缘位置,且 Sb(III) 的氧化会破坏 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面

结构从而暴露出更多的表面位点,还原产物 Mn(II) 能降低 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的负电荷,通过阳离子桥和与 Sb(V) 共沉淀促进 Sb(V) 的吸附(Sun *et al.*, 2019)。土壤中氧化物较多,超过 90% 的锑为 Sb(V)(任杰等, 2020),大量的 Sb 是以 Sb(V) 的形式被锰氧化物通过静电吸附、离子交换以及络合作用的方式滞留在土壤中。

2.3 载锰量与各形态锰、锑的相关性分析

载锰量与悬浮液锰、游离锰、无定形锰、络合锰均呈显著正相关($P < 0.05$)(表 1),进一步说明负载的 $\delta\text{-MnO}_2$ 以多种形态存在于土壤中,与 2.2 结果一致。载锰量与铁锰铝氧化物结合态锑、残渣态锑分别呈显著正相关($P < 0.05$)和显著负相关($P < 0.1$),与悬浮液锑相关性不强,与非专性吸附态锑、专性吸附态锑没有相关性(表 1)。

表 1 载锰量与各形态锰、锑的相关性

Table 1 Correlation analysis of Mn loading and different speciations of Mn and Sb

项目	悬浮液锰	游离锰	无定形锰	络合锰	悬浮液锑	非专性吸附态锑	专性吸附态锑	铁锰铝氧化物结合态锑	残渣态锑
载锰量	0.966**	0.948**	0.946**	0.899**	-0.567	-0.446	-0.188	0.915**	-0.859*

注: * 表示在 0.1 水平上显著相关, ** 表示在 0.05 水平上显著相关。

2.4 各形态锑与各形态锰的相关性分析

悬浮液锑与各形态锰呈现一定的负相关,非专性吸附态锑和专性吸附态锑与各形态锰没有相关性,但铁锰铝氧化物结合态锑、残渣态锑与各形态锰分别呈显著正相关($P < 0.05$)和显著负相关($P < 0.1$)(表 2)。相关性结果进一步表明,土壤中铁锰铝氧化物结合态锑和残渣态锑不仅与锰的总量有关,而且与土壤中锰的形态有关,各形态锰发生不同程度转化过程中,土壤残渣态锑逐渐暴露,与锰氧化物发生氧化、吸附和络合反应,向铁锰铝氧化物结合态锑转化。

表 2 各形态锑与各形态锰的相关性

Table 2 Correlation between different speciations of Sb and Mn

项目	悬浮液锰	游离锰	无定形锰	络合锰
悬浮液锑	-0.589	-0.601	-0.605	-0.553
非专性吸附态锑	-0.325	-0.269	-0.253	-0.266
专性吸附态锑	-0.062	-0.006	0.011	-0.011
铁锰铝氧化物结合态锑	0.895**	0.872**	0.865**	0.856**
残渣态锑	-0.861*	-0.841*	-0.833*	-0.843*

注: * 表示在 0.1 水平上显著相关, ** 表示在 0.05 水平上显著相关。

3 结论

(1) 负载的 $\delta\text{-MnO}_2$ 以多种形态存在于土壤中。随着载锰量增加,悬浮液锰、游离锰、无定形锰和络合锰含量均大幅度增加,载锰量与各形态锰含量呈显著正相关($P < 0.05$)。

(2) 黄壤中原位负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 后,非专性吸附态锑、专性吸附态锑、残渣态锑含量降低,铁锰铝氧化物结合态锑含量增加。当显著性水平低于 0.05 或 0.1 时,铁锰铝氧化物结合态锑、残渣态锑分别与载锰量呈显著正相关和负相关;与悬浮液锰、游离锰、无定形锰、络合锰分别呈显著正相关和负相关。淹水状态下,负载的 $\delta\text{-MnO}_2$ 存在形态发生不同程度的转化,各形态锰与锑发生氧化、吸附、络合反应,使土壤中非专性吸附态锑、专性吸附态锑和残渣态锑向铁锰铝氧化物结合态锑转化。

References

- Cai Y., Mi Y., Zhang H., *et al.* 2016. Kinetic modeling of antimony(III) oxidation and sorption in soils[J]. Hazard Mater, 316: 102~109.

- Chen Qiuping, Xu Siqin, Sun Haoran, *et al.* 2014. Speciation distribution and ecological risk assessment of antimony and arsenic in soils of the antimony mining area[J]. *Earth and Environment*, 42(6): 773~778 (in Chinese with English abstract).
- Deng R J, Shao R, Ren B Z, *et al.* 2018. Adsorption of antimony(III) onto Fe(III)-treated humus sludge adsorbent; Behavior and mechanism insights[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(2): 577~586.
- Dong Xun, Zhao Ping, Yu Lang, *et al.* 2021. Effects of low molecular weight organic acids on As(III) adsorption by δ -MnO₂[J]. *Sichuan Environment*, 40(3): 19~23 (in Chinese with English abstract).
- Gu Minghua, Li Zhiming, Chen Hong, *et al.* 2020. Effects of manganese application on the formation of manganese oxides and cadmium fixation in soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 29(2): 360~368 (in Chinese with English abstract).
- He Mengchang, Ji Haibing and Zhao Chengyi. 2003. The oxidation mechanism of Sb(III) on the surface of synthetic birnessite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23(4): 483~487 (in Chinese with English abstract).
- He M C, Wang N N, Long X J, *et al.* 2019. Antimony speciation in the environment; Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 75: 14~39.
- Jia Zhenzhen, Peng Yishu, Zhang Xu, *et al.* 2021. Assessment of potential resources and environmental pollution in tailings (slag) of Dachang antimony mine from Qinglong County, Guizhou Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(3): 312~318 (in Chinese with English abstract).
- Li Lulu, Zhang Hua, Zhou Shiwei, *et al.* 2015. Migration of pentavalent antimony in two types of soils typical to South China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 52(2): 321~328 (in Chinese with English abstract).
- Lu Rukun. 1999. *Methods for Soil Agrochemical Analysis*[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press (in Chinese).
- Ren Jie, Liu Xiaowen, Li Jie, *et al.* 2020. Analysis of exposure status quo and environmental chemical behaviors of antimony in China[J]. *Environmental Chemistry*, 39(12): 3436~3449 (in Chinese with English abstract).
- Sun Q, Cui P X, Liu C, *et al.* 2019. Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties (δ -MnO₂ and triclinic birnessite)[J]. *Environmental Pollution*, 246: 990~998.
- Sun Q, Liu C, Alves M E, *et al.* 2018. The oxidation and sorption mechanism of Sb on δ -MnO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 342: 429~437.
- Tan W F, Liu F, Feng X H, *et al.* 2005. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2): 600~605.
- Wang Huawei, Li Xiaoyue, Li Weihua, *et al.* 2017. Effects of pH and complexing agents on Sb(V) adsorption onto birnessite and ferrihydrite surface[J]. *Environmental Science*, 38(1): 180~187 (in Chinese with English abstract).
- Wei X, Hong J W, Rui P L, *et al.* 2011. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1): 320~326.
- Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 436(2): 309~323.
- Xu Jiali, Zhang Fen, Liu Fan, *et al.* 2013. Kinetics of As(III) and Cr(III) oxidation by alkaline birnessites with various average Mn oxidation states[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(6): 975~984 (in Chinese with English abstract).
- Xu W, Wang H J, Liu R P, *et al.* 2011. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn Binary Oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1): 320~326.
- Xu Wei, Liu Riuping, Qu Jiuhui, *et al.* 2012. The adsorption behaviors of Fe-Mn binary oxide towards Sb(V)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 32(2): 270~275 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yonghao, Nie Jun, Lu Yanhong, *et al.* 2020. Effects of different returning amount of Chinese milk vetch on soil aggregates and iron and manganese oxides under reduced fertilizer application[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, (6): 9~18 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Cheng, Zhang Hongzhen, Chi Ting, *et al.* 2015. Heavy metal and metalloid pollution of soils and plants in typical antimony mining area of central-south China[J]. *Soils*, 47(5): 960~964 (in Chinese with English abstract).
- Zhong C, Zhao H, Cao H B, *et al.* 2019. Acidity induced fast transformation of acetaminophen by different MnO₂: Kinetics and pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 359: 518~529.

附中文参考文献

- 陈秋平, 胥思勤, 孙浩然, 等. 2014. 锑矿区土壤 As 和 Sb 形态分布及生态风险评价[J]. 地球与环境, 42(6): 773~778.
- 董 巡, 赵 平, 余 浪, 等. 2021. 低分子量有机酸对 δ - MnO_2 吸附 As(III) 的影响研究[J]. 四川环境, 40(3): 19~23.
- 顾明华, 李志明, 陈 宏, 等. 2020. 锰对土壤锰氧化物形成及镉固定的影响[J]. 生态环境学报, 29(2): 360~368.
- 何孟常, 季海冰, 赵承易. 2003. 锑(III)在合成性 δ 态- MnO_2 表面的氧化机理[J]. 环境科学学报, 23(4): 483~487.
- 贾真真, 彭益书, 张 旭, 等. 2021. 贵州晴隆大厂锑矿尾矿(渣)潜在资源量与环境污染评价[J]. 矿物学报, 41(3): 312~318.
- 李璐璐, 张 华, 周世伟, 等. 2015. 五价锑在中国南方两类典型土壤中的迁移特征[J]. 土壤学报, 52(2): 321~328.
- 鲁如坤. 1999. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社.
- 任 杰, 刘晓文, 李 杰, 等. 2020. 我国锑的暴露现状及其环境化学行为分析[J]. 环境化学, 39(12): 3 436~3 449.
- 王华伟, 李晓月, 李卫华, 等. 2017. pH 和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响[J]. 环境科学, 38(1): 180~187.
- 徐 伟, 刘锐平, 曲久辉, 等. 2012. 铁锰复合氧化物吸附去除五价锑性能研究[J]. 环境科学学报, 32(2): 270~275.
- 徐佳丽, 张 芬, 刘 凡, 等. 2013. 不同氧化度碱性水钠锰矿氧化 As(III) 和 Cr(III) 的动力学特性[J]. 岩石矿物学杂志, 32(6): 975~984.
- 徐永昊, 聂 军, 鲁艳红, 等. 2020. 减施化肥下紫云英翻压量对土壤团聚体及铁锰氧化物的影响[J]. 中国土壤与肥料, (6): 9~18.
- 袁 程, 张红振, 池 婷, 等. 2015. 中南某锑矿及其周边农田土壤与植物重金属污染研究[J]. 土壤, 47(5): 960~964.